

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60030065

PUBLICATION DATE : 15-02-85

APPLICATION DATE : 29-07-83

APPLICATION NUMBER : 58138776

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>;

INVENTOR : OKADA TAKESHI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To improve charge-discharge performance of a lithium electrode by adding quaternary ammonium salt having aromatic ring to electrolyte prepared by dissolving lithium salt in organic solvent.

CONSTITUTION: Quaternary ammonium salt having at least one of aromatic rings is added to nonaqueous electrolyte for lithium battery prepared by dissolving lithium salt in organic solvent. For example, trimethyl-benzylammonium chloride is selected as quaternary ammonium salt, and its adding amount is limited to 0.2M maximum. By using this electrolyte, charge-discharge performance of lithium electrode is improved.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio



⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑤ 公開特許公報(A) 昭60-30065

⑦ Int. Cl.

H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

8424-5H

⑧ 公開 昭和60年(1985)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑨ 発明の名称 リチウム二次電池用電解液

⑩ 特 願 昭58-138775

⑪ 出 願 昭58(1983)7月29日

⑫ 発 明 者 齋 島 真 一 茨城県那珂郡東栗村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑬ 発 明 者 山 木 準 一 茨城県那珂郡東栗村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑭ 発 明 者 岡 田 武 司 茨城県那珂郡東栗村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑮ 出 願 人 日本電信電話公社

⑯ 代 理 人 井理士 雨宮 正季

明 細 書

発明の名称

リチウム二次電池用電解液

特許請求の範囲

リチウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム電池用電解液において、電解液の添加剤として少なくとも1種の芳香環を有する四級アンモニウム塩を用いたことを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

発明の詳細な説明

本発明はリチウム電池に用いる電解液に関するものである。

リチウムを活性物質として用いる電池は小型・高エネルギー密度を有する電池として研究されているが、その二次化が大きな問題となっている。

二次化が可能な正極活性物質として、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $VS_2$ 等の

層状化合物が、Liとの間でトポケミカルな反応を形成化合物として知られており、現在までチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブウム、タンタル、バナジウムの酸化物、セレン化合物、テルル化合物を用いた電池(米国特許第4,088,052号明細書参照)等が開示されている。

しかしながら、このような二次電池用正極活性物質の研究に比して、Li極の充放電特性に関する研究は充分とはいえず、リチウム二次電池実現のためには、充放電効率及びサイクル寿命等の充放電特性の良好な電解液の探求が重大な問題となっている。Li極の充放電効率を向上させる試みとしては  $LiClO_4$  / プロピレンカーボネイトにテトラ- $n$ -ブチルアンモニウムクロライドとテトラグライムを混合する試み(Power Sources 5, 601頁、アカデミックプレス, 1975)等が行われているが、必ずしも充分とは言えず、さらに特性の優れたリチウム二次電池用電解液が求められている。

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、Li極の充放電特性の優れた

たリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

したがって、本発明によるリチウム二次電池用電解液は、リチウム塩を有限溶媒に溶解させたリチウム電解液において、前記電解液の添加剤として、少なくとも1個の芳香環を有する四級アンモニウム塩を用いたことを特徴とするものである。

本発明によれば、リチウム塩を有限溶媒に溶解した電解液に、少なくとも1個の芳香環を有するアンモニウム塩を用いることにより、Li極の充放電特性が良好なリチウム二次電池を実現される。

本発明を更に詳しく説明する。

リチウム電池はリチウムを良好な物質とし、電気化学的に活性で、かつ $Li^+$ イオンと可逆的な電気化学反応を行う物質を正極活性物質とする電池であるが、本発明によれば、リチウム塩を有限溶媒に溶解した電解液の添加剤として少なくとも1個の芳香環を有する四級アンモニウム塩が用いられる。

塩、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>塩等の群から選択された一種以上を挙げることができる。前述の四級アンモニウム塩の具体例としては、たとえばトリメチルフェニルアモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド及びジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロライドからなる群より選択された一種以上を挙げることができる。

非水電解液に添加する四級アンモニウム塩の量は0.2Mを上限とするのが好ましい。0.2Mを超えると、Li極の充放電特性が悪化する虞があるからである。

次に、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

Pt極を作業極、対極にLiを参照電極としてLiを用いた電池を組み、Pt極上にLiを析出させることにより、Li極の充放電特性を測定した。電解液には0.1Mのトリメチルベンジルアンモニウムクロライド (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) と1M LiClO<sub>4</sub>プロピレンカーボネイトに溶解させたものを用い

本発明によるリチウム二次電池の非水電解液に用いられる有機溶媒は、従来、この種の電解液に用いられるものであればいかなるものでもよい。例えば、プロピレンカーボネイト、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ニブチロラクトン、ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランから選択された1種以上の有機溶媒であることができる。

さらに、溶媒であるリチウム塩は前述の非水溶媒と同様限定されない。例えばLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Liから選択された1種以上の溶媒、一般に非水電解液の溶媒として用いられるリチウム塩を有効に用いることができる。

本発明において前記非水電解液に添加される添加剤は少なくとも1個の芳香環を有する四級アンモニウム塩である。このような四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルフェニルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、ジメチルフェニルアンモニウム等のハロゲン化塩、BF<sub>4</sub>

た。

測定は、まず0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で30分間、Pt極上にLiを析出させた後、0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流でPt極上に析出したLiを $Li^+$ イオンとして放電するサイクル試験を行った。放電効率率はPt極の電位の変化より求め、Pt極上に析出したLiを $Li^+$ イオンとして放電させるのに要した電気量との比から算出した。

第1図はLi極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の1M LiClO<sub>4</sub>/0.1Mトリメチルベンジルアンモニウムクロライド/プロピレンカーボネイトを用いた場合の放電効率率を示したものであり、(b)は参考例の1M LiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネイトを用いた場合の放電効率率を示したものである。

第1図から判る様に、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、Li極の充放電特性は著しく向上している。

## 実施例2

電解液として1Mトリメチルフェニルアンモニウムクロライド ( $(CH_3)_3C \equiv N^+ Cl^-$ ) と1M  $LiClO_4$  をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを除いた以外は実施例1と同様にして1極の充放電特性を測定した。

第2図は1極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の、1M  $LiClO_4$  / 0.1Mトリメチルフェニルアンモニウムクロライド / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものであり、(b)は参考例の1M  $LiClO_4$  / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものである。

第2図から判る様に、トリメチルフェニルアンモニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、1極の充放電特性は著しく向上している。

## 実施例3

電解液として、1M ジメチルベンジルフェニ

用いた電極を組み、P1極上にLiを析出させることにより、1極の充放電特性を測定した。電解液には0.1Mのトリメチルベンジルアンモニウムクロライドと1M  $LiClO_4$  をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを用いた。

測定は、まず5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で1分間、P1極上にLiを析出させ充電した後、5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流でP1極上に析出したLiを $Li^+$ イオンとして放電するサイクル試験を行った。充放電効率は、P1極の電位の変化より求め、P1極上に析出したLiを $Li^+$ イオンとして放電させるのに要した電気量との比から算出した。

第4図は1極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の、1M  $LiClO_4$  / 0.1Mトリメチルベンジルアンモニウムクロライド / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものであり、(b)は参考例の1M  $LiClO_4$  / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものである。

第4図から判る様に、トリメチルベンジルアン

ルアンモニウムクロライド ( $(CH_3)_3C \equiv N^+ Cl^-$ )、 $C \equiv N^+ Cl^-$ と1M  $LiClO_4$  をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを用いた以外は実施例1と同様にして、1極の充放電特性を測定した。

第3図は1極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の、1M  $LiClO_4$  / 0.1Mジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロライド / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものであり、(b)は参考例の1M  $LiClO_4$  / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものである。

第3図から判る様に、ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、1極の充放電特性は著しく向上している。

## 実施例4

P1極を作用極、対極にLiを参照電極としてLiを

モニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、1極の充放電特性は著しく向上している。

## 実施例5

電解液として、0.1Mトリメチルフェニルアンモニウムクロライドと1M  $LiClO_4$  をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを用いた以外は実施例1と同様にして1極の充放電特性を測定した。

第5図は1極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a)は本発明の、1M  $LiClO_4$  / 0.1Mトリメチルフェニルアンモニウムクロライド / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものであり、(b)は参考例の1M  $LiClO_4$  / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものである。

第5図から判る様に、トリメチルフェニルアンモニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、1極の充放電特性は著しく向上している。

## 実施例 6

電解液として、0.1 M ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロライドと1Mの  $\text{LiClO}_4$  をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを用いた以外は実施例 4 と同様にして、Li 極の充放電特性を測定した。

第 6 図は Li 極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a) は本発明の、1 M  $\text{LiClO}_4$  / 0.1 M ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロライド / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものであり、図中 (b) は参考例の 1 M  $\text{LiClO}_4$  / プロピレンカーボネイトを用いた場合の充放電特性を示したものである。

第 6 図から判る様に、ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、Li 極の充放電特性は著しく向上している。

## 参考例

テトラグトンに溶解させたものを用いた以外は実施例 4 と同様にして Li 極の充放電特性を測定した。

第 8 図は Li 極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a) は本発明の、0.75 M  $\text{LiClO}_4$  / 0.18 M トリメチルベンジルアンモニウムクロライド / γ-ブチロラクトンを用いた場合の充放電特性を示したものであり、(b) は参考例の 0.75 M  $\text{LiClO}_4$  / γ-ブチロラクトンを用いた場合の充放電特性を示したものである。

第 8 図から判る様に、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドを添加した電解液を使用することにより、Li 極の充放電特性は著しく向上している。

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液において、少なくとも 1 種の芳香環を有する四級アンモニウム塩を添加剤として用いる事により、Li 極の充放電特性の優れたリチウム二次電池用非水電解液を提供する事ができる。

本発明の効果を明らかにするため、参考例として以下の実験を行った。

電解液として、0.1 M のテトラフルアルアンモニウムクロライドと 1M の  $\text{LiClO}_4$  をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを用いた以外は実施例 4 と同様にして、Li 極の充放電特性を測定した。

第 7 図は Li 極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、図中、(a) は上記電解液を用いた場合の充放電特性を示したものであり、(b) は 1 M  $\text{LiClO}_4$  / プロピレンカーボネイト中での充放電特性を示したものである。第 7 図より明らかなように、テトラフルアルアンモニウムクロライドを添加した系では、無添加に比して特性は向上しているが、芳香環を有する四級アンモニウム塩を添加した場合より、特性は劣っていることが判る。

## 実施例 7

電解液として、0.1 M トリメチルベンジルアンモニウムクロライドと 0.75 M の  $\text{LiClO}_4$  を γ-ブ

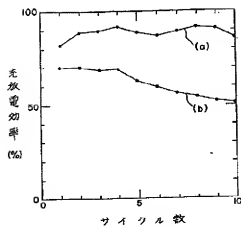
## 図面の簡単な説明

第 1 図から第 8 図及び第 9 図は本発明による電解液を用いた場合の Li 極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図であり、第 7 図は参考例の Li 極の充放電効率とサイクル数の関係を示す図である。

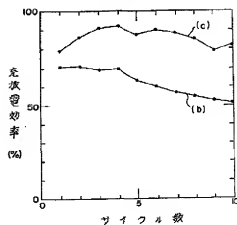
出願人代理人

南 宮 正 幸

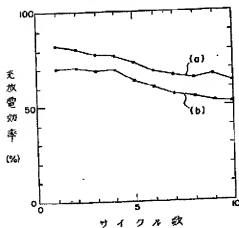
第 1 図



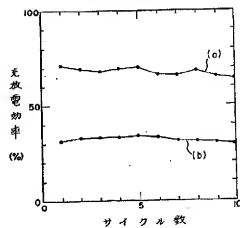
第 2 図



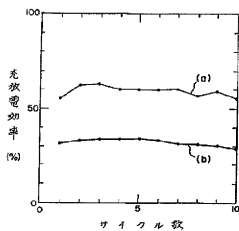
第 3 図



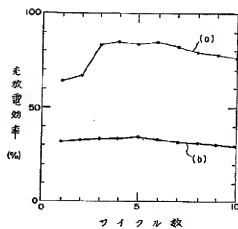
第 4 図



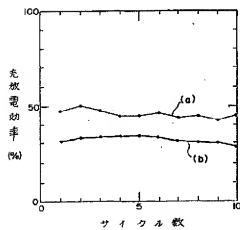
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

